

PHOTOSETTING RESIN COMPOSITION

Publication number: JP7109333

Publication date: 1995-04-25

Inventor: MURANAKA KOICHI

Applicant: THREE BOND CO LTD

Classification:

- international: G03F7/028; C08G59/00; C08G59/18; C08G59/20;
C08G59/24; C08L63/00; G03F7/032; G03F7/075;
G03F7/028; C08G59/00; C08L63/00; G03F7/032;
G03F7/075; (IPC1-7): C08G59/24; C08G59/18;
C08L63/00; G03F7/028; G03F7/032; G03F7/075

- European:

Application number: JP19930284098 19931008

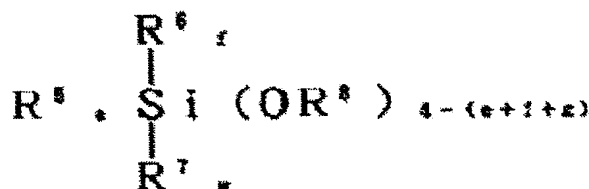
Priority number(s): JP19930284098 19931008

Report a data error here

Abstract of JP7109333

PURPOSE: To obtain a photosetting resin composition excellent in dark cure characteristics and useful for coating, etc., by blending a bisphenolic epoxy resin with a hydroxyl group-containing organic compound, a specific amount of an alkoxysilane and a photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: This photosetting resin composition is obtained by blending (A) a bisphenolic type epoxy resin with (B) preferably 0.1-200 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the component A) of a hydroxyl group-containing organic compound such as polyether polyol, (C) 0.1-10 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of total amount of components A and B) of an alkoxysilane of the formula (R<5> to R<8> are alkyl, (e), (f) and (g) are 0 or 1) such as methyltrimethoxysilane and (D) preferably 1-5 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of total amount of the components A and B) of a photopolymerization initiator such as a triarylsulfonium salt.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109333

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/24	NH Q			
59/18	N L E			
C 0 8 L 63/00	N J Y			
	N L C			
G 0 3 F 7/028				

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-284098

(22)出願日 平成5年(1993)10月8日

(71)出願人 000132404

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72)発明者 村中 宏一

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内

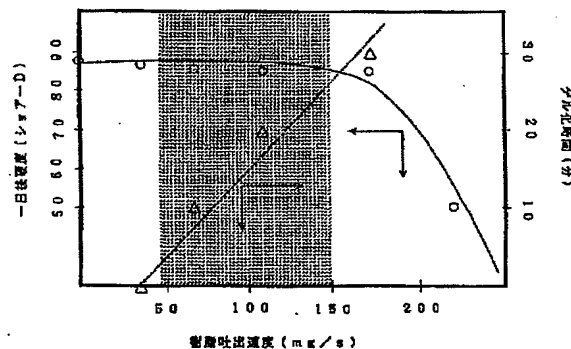
(74)代理人 弁理士 斉藤 武彦

(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 優れたダークキュア特性をもつ光硬化性樹脂組成物を提供する。

【構成】 ビスフェノール型エポキシ樹脂にヒドロキシル基含有有機化合物および光重合開始剤を配合してなる光硬化性樹脂組成物において、さらにアルコキシシランをエポキシ樹脂とヒドロキシル基含有有機化合物100重量部に対し0.1~10重量部配合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスフェノール型エポキシ樹脂にヒドロキシル基含有有機化合物および光重合開始剤を配合してなる光硬化性樹脂組成物において、さらにアルコキシシランをエポキシ樹脂とヒドロキシル基含有有機化合物100重量部に対し0.1～10重量部配合してなることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 紫外線硬化性樹脂は、塗料、接着剤、シール剤等に多く使用され、それを用いる業種も電機、電子、機械、自動車、土木産業などに広がっている。しかし、紫外線硬化性樹脂の最大の欠点は、光の届かない部分、光未照射部分が硬化しないことである。このために、通常の紫外線硬化性樹脂は多くのメリットがあるにもかかわらず、不透明部品、影のある部品には適用ができない。実際の部品には、このような部分を持つものが多いことから適用用途が大巾に限られてしまう。そこで光未照射部分を硬化するために、いわゆるデュアル硬化性にする手段が検討されており、加熱硬化性の付与、嫌気硬化性の付与、プライマー硬化性の付与、湿気硬化性の付与、2液硬化性の付与等が検討されている。しかしこれら従来技術はいずれも一長一短があり十分な効果をもつ手法は未だ開発されていない。また上記した従来技術はいずれもラジカル重合系アクリル樹脂を対象としたものであり、カチオン重合系樹脂については適用できないものである。

【0003】 一方、光カチオン重合性樹脂において、光照射を中止しても反応が進むダークキュアという現象はよく知られている。極微量のルイス塩基やポリエーテルポリオール等のヒドロキシル基含有有機化合物をエポキシ樹脂に添加した光硬化性エポキシ樹脂組成物では反応速度が遅くなり、このダークキュアを利用して不透明部品の接着や未照射部のある部品のポッティングなどを行なうことが検討されている（たとえば特開昭63-248825号公報、J. Rad. Curing/Radiation Curing, Spring 1991, 29-35）。しかしこれらで検討されているのは基材に樹脂組成物を薄く塗布して紫外線を照射しその後他の基材を貼り合わせるという手法であり実用的手法とはいえない。一方、このダークキュアを利用して、硬化性樹脂を吐出しながら紫外線を照射し液状のまま被充填物に注型し、そのまま硬化するという樹脂塗付と紫外線の照射を同時に行う装置についての提案もある（特公平4-26333号公報）。そこで本発明者等は光硬化性樹脂を吐出しながら紫外線を照射する装置にて、微量のルイス塩基やポリエーテルポリオールを含有する光硬化性

エポキシ樹脂で紫外線照射したところ、ある吐出速度以下では光硬化性エポキシ樹脂が光照射部分で硬化してしまい樹脂が吐出できなくなってしまう、他方、吐出速度を大きくすると、照射した光硬化性樹脂は照射部分で硬化することなく吐出できるが、吐出後の樹脂はまったく硬化しないか、たとえゲル化はしても完全硬化はしないということを知見した。つまり上記装置を用い従来知られたダークキュアタイプのエポキシ樹脂組成物を使用した場合には吐出速度や光照射の程度、さらには光硬化性樹脂組成物の配合比等の変化による硬化速度への影響が大きく、これを制御することが困難であることが判明した。

【0004】 本発明の目的は上記問題点を解決することにより、特に上記の如き手法で硬化させるに適するエポキシ樹脂組成物として、吐出しながら紫外線照射を照射した場合、照射した部分ではゲル化や硬化せず、吐出後しばらくしてゲル化しそのまま硬化するという性質を示す改良されたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ビスフェノール型エポキシ樹脂にヒドロキシル基含有有機化合物および光重合開始剤を配合してなる光硬化性樹脂組成物において、さらにアルコキシシランをエポキシ樹脂とヒドロキシル基含有有機化合物100重量部に対し0.1～10重量部配合してなることを特徴とするものである。

【0006】 本発明において用いるビスフェノール型エポキシ樹脂としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、もしくはそのアルキレンオキサイド付加体にエピクロヒドリンを反応したグリシジルエーテルが好ましい。エポキシ当量の違う様々な種類のものが市販されており、容易に入手できる。また、これらのエポキシ樹脂に脂環式エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂等を添加して用いることも可能である。

【0007】 本発明において第2成分として用いるヒドロキシル基含有有機化合物としては、カチオン重合の反応遅延剤として知られる適宜の化合物を用いることができる。メタノールやイソプロピルアルコール等のアルコール類も当然用いるがこの種の低級アルコールは揮発しやすいため取り扱い難いという問題点がある。通常、非揮発性で相溶性のあるヒドロキシル基含有有機化合物が用いられるが、ウレタン原料として知られるポリエーテルポリオールが入手しやすく、硬化物に柔軟性を付与し特に好ましい。このヒドロキシル基含有有機化合物の添加量は、通常エポキシ樹脂100重量部に対し0.1～200重量部の範囲で適宜選択される。多すぎると硬化物が軟らかくなりすぎるかまたは硬化しなくなり、好ましくなく、また少なすぎると反応遅延剤として効果が少なくなり、樹脂に紫外線を照射しながら吐出する際、樹脂がミキサー内で硬化してしまう。

【0008】本発明で用いる光重合開始剤も従来知られた光カチオン重合開始剤である照射により重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩である複塩の一群の*



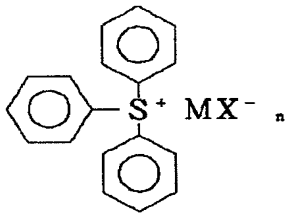
【0010】で示される化合物である。

【0011】式中カチオンはオニウムであり、ZはN≡N, S, Sc, Tc, P, As, Sb, Bi, O, ハロゲン（例えばI, Br, Cl）であり、R¹, R², R³, R⁴は同一であっても異なってもよい有機の基である。a, b, c, dはそれぞれ0~3の整数であってa + b + c + dはZの価数に等しい。Mはハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属（metalloid）であり、B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ca, In, Ti, Zn, So, V, Cr, Mn, Coなどである。Xはハロゲンであり、mはハロゲン化物錯体のイオンの正味の電荷であり、nはハロゲン化物錯体イオン中のハロゲン原子の数である。

【0012】これらは紫外線照射下に分解してエポキシ樹脂の重合ないし架橋を引き起こしうるものだが、通常トリアリールスルフォニウム塩やジアリールヨードニウム塩が好ましく用いられる。前者は一般式

【0013】

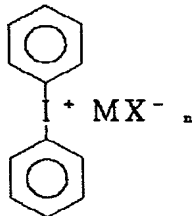
【化2】



【0014】で示される化合物である。式中MはSb, P, As等であり、nはMによって変化しうる整数であり、例えばMがSbでXがFの場合、nは6である。また後者は一般式

【0015】

【化3】



【0016】で示される化合物である。式中M, X, nは前記と同様である。

【0017】これら光重合開始剤の添加量は通常エポキシ樹脂とヒドロキシル基含有有機化合物の合計100重量部に対して0.1~10重量部より好ましくは1~5重量部である。少なすぎると樹脂が硬化しなくなり、多すぎると不経済になる。

*ものが適宜用いられる。その典型例は一般式

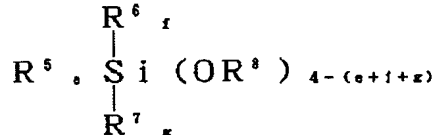
【0009】

【化1】

【0018】本発明は上記成分を必須成分とする組成物にさらにアルコキシシランを添加することを特徴としている。アルコキシシランは通常一般式、

【0019】

【化4】



【0020】で示すことができる。式中R⁵, R⁶, R⁷は同一もしくは異なるアルキル基であり、e, f, gは0又は1の整数である。これらのアルコキシシランはシランカップリング剤として市販されており、容易に入手できる。具体例としてはメチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピル、トリアルコキシシラン、γ-グリシドキシプロピル、トリアルコキシシラン等があげられる。

【0021】これらアルコキシシランは本発明の光硬化性組成物の光照射後のポットライフを調整し硬化開始時間を適度に遅延すると共に、硬化物の物性も向上させる作用を示す。

【0022】アルコキシシランの添加量はエポキシ樹脂とヒドロキシル基含有有機化合物の合計100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~2重量部である。0.1重量部より少ないと硬化開始時間の遅延効果がなく10重量部より多くしても添加に見合う効果の向上はなく不経済である。

【0023】

【実施例】図1に示す照射装置を用い、2液混合用のポリプロピレン製の透明なディスポーザブルミキサー1に液状の樹脂（組成物）2を流しながら、ミキサーの側面から紫外線を照射した。紫外線の照射は200Wスポットタイプ照射器3より3分岐光ファイバー4を用いて3方向から距離20mmで行った。樹脂の評価は、前記装置で樹脂に紫外線を照射しながら計量カップに30秒間吐出し、樹脂量を測定して樹脂の吐出速度とした。樹脂を吐出し始めた時間を起点に樹脂全体がゲル化した時間を測定し、さらに室温に一日放置後の硬化物硬度を測定した。この実験では、樹脂の吐出速度が通常の紫外線照射量に相当し、吐出速度0mg/sの場合は、通常の方法で硬化と同じになる。

【0024】《実験1》使用したカチオン系紫外線硬化性樹脂は、以下のようにビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製 Ep828）90重量部に、反応遅延剤としてポリウレタン用の分子量800の2官能ポリ

エーテルオール（旭電化製 BPX55）10重量部、開始剤としてトリアリールスルホニウム塩（ユニオンカーバイト製 UVI6970）1重量部を使用し、アルコキシシランとしてγ-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン（信越化学製 KBM403）1重量部を添加した。結果を図2に示す。

【0025】図2において、吐出速度が40mg/sの場合、樹脂を吐出した直後にゲル化し、室温一日放置後の樹脂硬度は通常方法で硬化した場合と同じで87（ショア-D）であった。同様に100mg/sで吐出した場合、約15分後に樹脂はゲル化し、一日後の硬度は87（ショア-D）であった。さらに吐出速度を大きくする（照射量を減らす）と、樹脂のゲル化時間は長くなり、吐出速度が150mg/sを越えると、樹脂は完全硬化しなくなってしまう。逆に吐出速度を40mg/s以下にすると、樹脂はミキサー内で硬化してしまい、吐出しなくなってしまう。従って、この樹脂及び装置では吐出速度40から150mg/sが使用可能な条件である。

【0026】《実験2》アルコキシシランをγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学製 KBM503）に変更した以外は実験1と同じ条件で実験を行った。結果を図3に示す。

【0027】図3において、実験1と同様に、吐出速度が40mg/sの場合、樹脂を吐出した直後にゲル化し、室温一日放置後の樹脂硬度は通常方法で硬化した場合と同じで87（ショア-D）であった。同様に100mg/sで吐出した場合、約20分後に樹脂はゲル化し、一日後の硬度は87（ショア-D）であった。さら*

＊に吐出速度を大きくする（照射量を減らす）と、樹脂のゲル化時間は長くなり、吐出速度が100mg/sを越えると、樹脂は完全硬化しなくなってしまう。逆に吐出速度を40mg/s以下にすると、樹脂はミキサー内で硬化してしまい、吐出しなくなってしまう。従って、この樹脂では吐出速度40から100mg/sが使用可能な条件である。

【0028】

【比較例】アルコキシシランを用いない以外は実験1と同じ条件で実験を行った。結果を図4に示す。

【0029】図4においても同様に、吐出量0mg/sは通常の照射方法に相当し、硬化物硬度は85（ショア-D）であった。43mg/sの吐出速度では吐出直後に硬度85（ショア-D）硬化した。吐出速度80mg/sでは吐出後樹脂は硬化せず、ゲル化したままであった。このように使用可能な範囲がほとんどないことがわかる。

【0030】

【発明の効果】前記の実施例からもわかるように本発明の光硬化性樹脂組成物は、紫外線照射後の硬化速度を制御することができ、例えば塗布装置を用い光を照射しながら光硬化性樹脂を塗布したり充填したりする際に、極めて使い勝手のよいものとなる。また、その硬化物の物性も向上する。

【図面の簡単な説明】

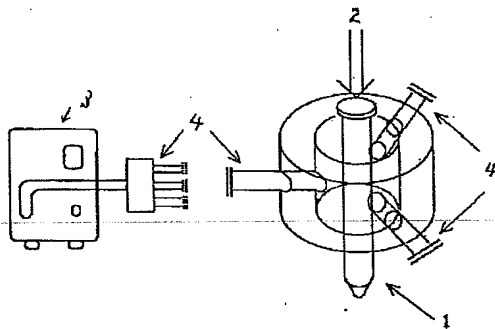
【図1】実施例で用いた照射装置を示す概略図である。

【図2】実験1の結果を示すグラフである。

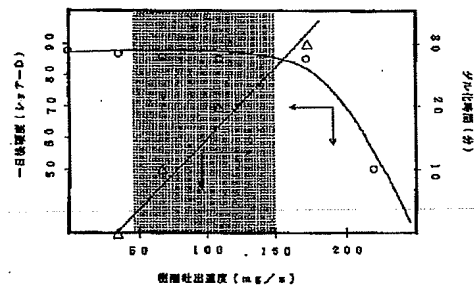
【図3】実験2の結果を示すグラフである。

【図4】比較例の結果を示すグラフである。

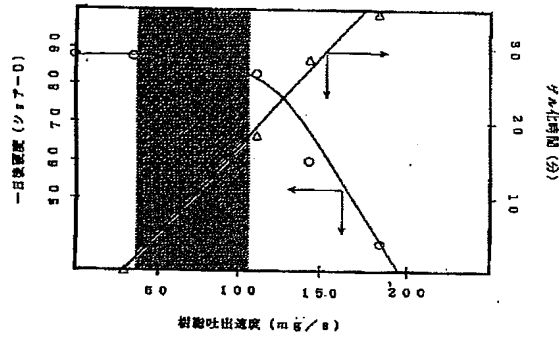
【図1】



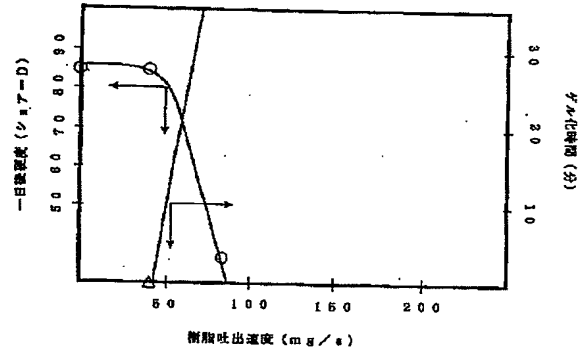
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵G 03 F 7/032
7/075

識別記号

5 0 1
5 0 1

序内整理番号

F I

技術表示箇所

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-109333

(43)Date of publication of application : 25.04.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/24
 C08G 59/18
 C08L 63/00
 C08L 63/00
 G03F 7/028
 G03F 7/032
 G03F 7/075

(21)Application number : 05-284098

(71)Applicant : THREE BOND CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1993

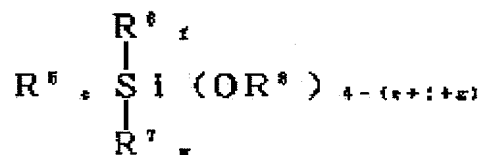
(72)Inventor : MURANAKA KOICHI

(54) PHOTOSSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosetting resin composition excellent in dark cure characteristics and useful for coating, etc., by blending a bisphenolic epoxy resin with a hydroxyl group-containing organic compound, a specific amount of an alkoxysilane and a photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: This photosetting resin composition is obtained by blending (A) a bisphenolic type epoxy resin with (B) preferably 0.1-200 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the component A) of a hydroxyl group-containing organic compound such as polyether polyol, (C) 0.1-10 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of total amount of components A and B) of an alkoxysilane of the formula (R⁵ to R⁸ are alkyl, (e), (f) and (g) are 0 or 1) such as methyltrimethoxysilane and (D) preferably 1-5 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of total amount of the components A and B) of a photopolymerization initiator such as a triarylsulfonium salt.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1]In a photo-setting resin constituent which blends a hydroxyl content organic compound and a photopolymerization initiator with bisphenol type epoxy resin, A photo-setting resin constituent which furthermore carries out 0.1-10 weight-section combination of the alkoxysilane to epoxy resin and hydroxyl content organic compound 100 weight section, and is characterized by things.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Application] This invention relates to a photo-setting resin constituent.

[0002] [Description of the Prior Art] Many ultraviolet curing nature resin to a paint, adhesives, a sealing compound, etc. was used, and the type of industry using it has also spread to electrical machinery, an electron, machinery, a car, engineering-works industry, etc. However, the greatest fault of ultraviolet curing nature resin is that the portion which light does not reach, and a non-irradiated portion do not harden. For this reason, although usual ultraviolet curing nature resin has many merits, application of it is impossible for an opaque part article and parts with a shadow. Since there are many with such a portion, an application use will be sharply restricted to actual parts. Then, in order to harden a non-irradiated portion, the means made into what is called dual hardenability is examined, and grant of heat cure nature, grant of aversion hardenability, grant of primer hardenability, grant of moisture curing nature, grant of 2 liquid hardenability, etc. are considered. However, the technique of each of these conventional technologies having merits and demerits, and having sufficient effect is not yet developed. No above-mentioned conventional technologies are inapplicable to cationic polymerization system resin for a radical polymerization system acrylic resin.

[0003] On the other hand, in optical cationic polymerization nature resin, even if it stops an optical exposure, the phenomenon of the dark cure which a reaction follows is known well. In the photoresist epoxy resin composition which added hydroxyl content organic compounds, such as a Lewis base of ultralow volume, and polyether polyol, to the epoxy resin, reaction velocity becomes slow. Performing potting etc. of the parts which have adhesion of an opaque part article and a non-irradiation part using this dark cure is examined (for example, JP 63-248825A, J. Rad. Curing/Radiation Curing, and Spring 1991, 29-35). However, being examined by these applies a resin composition to a substrate thinly, and it irradiates with ultraviolet rays, is a technique of pasting other substrates together after that, and cannot say it as the practical technique. On the other hand, breathing out hardening resin using this dark cure, it irradiates with ultraviolet rays, while it has been liquefied, casting is carried out to packing, and there is also a proposal about the device which performs simultaneously the exposure of ***** and ultraviolet rays of hardening as it is (JP 4-26333B). With then, the device which irradiates with ultraviolet rays while this invention persons breathe out a photo-setting resin. The place which carried out UV irradiation with the photoresist epoxy resin containing a little Lewis bases and polyether polyol. Below in a certain discharge velocity, if a photoresist epoxy resin hardens by optical irradiation portions, it stops being able to carry out the regurgitation of the resin and another side and discharge velocity are enlarged, the photo-setting resin with which it irradiated can carry out the regurgitation, without hardening by irradiation portions, but. Even if resin after the regurgitation was not hardened at all or it carried out gelling, complete cure carried out the knowledge of saying [carry out]. That is, it became clear that discharge velocity, the grade of an optical exposure, and the influence on the cure rate according to change of the compounding ratio of a photo-setting resin constituent, etc. further are great when the epoxy resin composition of the dark cure type conventionally known using the above-mentioned device is used, and it was difficult to control this.

[0004] As an epoxy resin composition made suitable for being in the purpose of this invention solving the above-mentioned problem, and hardening especially by the technique like the above, When it

irradiates with UV irradiation with discharge, it is in providing the improved epoxy resin composition in which the character not to gel and harden, but to gel after a while after the regurgitation and to harden as it is shown in the portion with which it irradiated.

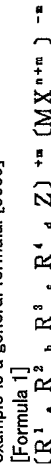
[0005]

[Means for Solving the Problem] In a photo-setting resin constituent in which this invention blends a hydroxyl content organic compound and a photopolymerization initiator with bisphenol type epoxy resin. Furthermore, 0.1-10 weight-section combination of the alkoxysilane is carried out to epoxy resin and hydroxyl content organic compound 100 weight section.

[0006] Glycidyl ether which reacted epichlorohydrin to bisphenol A, the bisphenol F, or its alkylene oxide adduct as bisphenol type epoxy resin used in this invention is preferred. A thing of various kinds from which a weight per epoxy equivalent is different is marketed, and it can obtain easily. It is also possible to add and use cycloaliphatic epoxy resin, novolak type epoxy resin, etc. for these epoxy resins.

[0007] As a hydroxyl content organic compound used as the 2nd ingredient in this invention, a proper compound known can be used as a reaction retarding agent of cationic polymerization. There is a problem of being hard to deal with it since this kind of lower alcohol volatilizes easily, although alcohols, such as methanol and isopropyl alcohol, can naturally also be used. Usually, it is non-volatile, and although a hydroxyl content organic compound with compatibility is used, a poly ETE report reel known as urethane stock is easy to come to hand, pliability is especially given to a hardened material, and it is desirable. An addition of this hydroxy group content organic compound is usually suitably chosen in the range of 0.1 to 200 weight section to epoxy resin 100 weight section, or [that a hardened material will become soft too much if too large] — or it stops hardening, and when carrying out the regurgitation, an effect decreasing as a reaction retarding agent and irradiating resin with ultraviolet rays, if it is not desirable and is too small, resin will harden within a mixer.

[0008] A group of double salt which is onium salt which emits Lewis acid in which a photopolymerization initiator used by this invention also has polymerization initiation capacity by the exposure which is the optical cationic initiator known conventionally is used suitably. The classic example is a general formula. [0009]

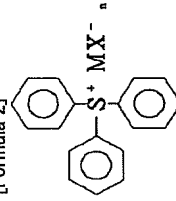


[0010] It is a compound come out of and shown.

[0011] The cation in a formula is onium, Z is N⁺, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, and halogen (for example, I, Br, Cl), and R¹, R², R³, and R⁴ are the organic bases which may be the same or may differ. a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and a+b+c+d is equal to the valence of Z. M is the metal or semimetal (metalloid) which is a neutral atom of a halogenide complex, and is B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, Ca, In, Ti, Zn, So, V, Cr, Mn, Co, etc. X is halogen, m is an electric charge of the net of the ion of a halogenide complex, and n is the number of the halogen atoms in halogenide complex ion.

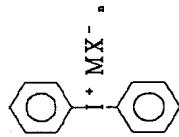
[0012] Although these are decomposed under UV irradiation and a polymerization thru/or bridge construction of an epoxy resin can be caused, a triarylsulfonium salt and diaryliodonium salt are usually used preferably. The former is a general formula. [0013]

[Formula 2]



[0014] It is a compound come out of and shown. The inside M of a formula is Sb, P, As, etc., n is an integer which may change with M, for example, n is 6 when M is [X] F in Sb. The latter is a general formula. [0015]

[Formula 3]



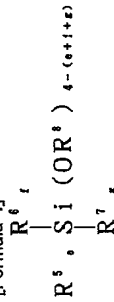
[0016]It is a compound come out of and shown. The inside M, X, and n of a formula is the same as that of the above.

[0017]The addition of these photopolymerization initiators is usually one to 5 weight section to a total of 100 weight sections of an epoxy resin and a hydroxyl content organic compound more preferably than 0.1 to 10 weight section. When too small, resin stops hardening, and it will become uneconomical if too large.

[0018]It is characterized by this invention adding alkoxysilane further to a constituent which uses the above-mentioned ingredient as an essential ingredient. Alkoxysilane is usually a general formula,

[0019]

[Formula 4]



[0020]It can be come out and shown. Becoming by an alkyl group which is the same as for R⁵ in a formula, R⁶, and R⁷, or is different, e, f, and g are the integers of 0 or 1. These alkoxysilane is marketed as a silane coupling agent, and can be obtained easily. As an example, methyl

trimethoxysilane, propyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl, trialkoxysilane, gamma-glycidoxy propyl, trialkoxysilane, etc. are raised.

[0021]These alkoxysilane adjusts the pot life after the optical exposure of the photoresist constituent of this invention, and is moderately delayed in hardening time of onset, and it shows the operation which the physical properties of a hardened material also raise.

[0022]The additions of alkoxysilane are 0.5 – the amount part of duplexes preferably 0.1 to 10 weight section to a total of 100 weight sections of an epoxy resin and a hydroxyl content organic compound. If less than 0.1 weight sections, even if there will be no lagged effect of hardening time of onset and it will make it more than ten weight sections, there is no improvement in an effect corresponding to addition, and it is uneconomical.

[0023]

[Example]It irradiated with ultraviolet rays from the side of the mixer, pouring the liquefied resin (constituent) 2 using the irradiation equipment shown in drawing 1 in the transparent disposable mixer 1 of the product made from polypropylene for 2 liquid mixing. The exposure of ultraviolet rays was performed in the distance of 20 mm from three directions using the trifurcation optical fiber 4 from the 200W spot type exposure machine 3. Evaluation of resin was breathed out for 30 seconds to the measuring glass, irradiating resin with ultraviolet rays with said device, measured the resin amount, and was made into the discharge velocity of resin. The time which the whole resin gelled with the time as the starting point which began to breathe out resin was measured, and the hardened material hardness after day neglect was further measured to the room temperature. In this experiment, the discharge velocity of resin is equivalent to the usual amount of UV irradiation, and, in the case of 0mg/s of discharge velocity, it becomes the same as hardening by the usual method.

[0024]<<Experiment 1>> the used cation system ultraviolet curing nature resin. As follows to bisphenol A type epoxy resin (product made from oil recovery shell Ep828) 90 weight section. 2 organic-functions polyether all (product made from the Asahi electrification BPX55) 10 weight section of the molecular weight 800 for [as a reaction retarding agent] polyurethane, as an initiator — doria — reel sulfo- nium salt (product made from union carbide UVI6970) 1 weight section was used, and gamma-glycidoxy propyl trialkoxysilane (product made from Shin-etsu chemicals KBM403) 1 weight section was added as alkoxysilane. A result is shown in drawing 2.

[0025]In drawing 2, when discharge velocity was 40mg/s, it gelled immediately after breathing out resin, and the resin hardness after room temperature day neglect was the same as the case where it usually hardens by a method, and was 87 (Shore D). When it breathed out by 100 mg/s similarly, resin was gelled about 15 minutes afterward and the hardness after a day was 87 (Shore D). further — discharge velocity — large — carrying out (a dose is reduced) — the gel time of resin becomes long, and if discharge velocity exceeds 150 mg/s, complete cure of the resin will not be carried out.

Conversely, if discharge velocity is carried out in 40mg/s or less, the regurgitation of the resin will not be hardened and carried out within a mixer. Therefore, with this resin and device, the discharge velocity 40 to 150 mg/s is usable conditions.

[0026]<<Experiment 2>> It experimented on the same conditions as the experiment 1 except having changed alkoxysilane into gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane (product made from Shin-etsu chemicals KBM503). A result is shown in drawing 3.

[0027]In drawing 3, like the experiment 1, when discharge velocity was 40 mg/s, it gelled immediately after breathing out resin, and the resin hardness after room temperature day neglect was the same as the case where it usually hardens by a method, and was 87 (Shore D). When it breathed out by 100 mg/s similarly, resin was gelled about 20 minutes afterward and the hardness after a day was 87 (Shore D). further — discharge velocity — large — carrying out (a dose is reduced) — the gel time of resin becomes long, and if discharge velocity exceeds 100 mg/s, complete cure of the resin will not be carried out. Conversely, if discharge velocity is carried out in 40mg/s or less, the regurgitation of the resin will not be hardened and carried out within a mixer. Therefore, by this resin, the discharge velocity 40 to 100 mg/s is usable conditions.

[0028]

[Comparative Example(s)]It experimented on the same conditions as the experiment 1 except not using alkoxysilane. A result is shown in drawing 4.

[0029]In drawing 4, discharge quantity 0 mg/s was equivalent to the usual irradiation method similarly, and hardened material hardness was 85 (Shore D). In the discharge velocity of 43 mg/s, hardness 85 (Shore D) hardening was carried out just behind the regurgitation. In the discharge velocity of 80mg/s, do not harden after [the regurgitation] resin and it had been gelled. Thus, it turns out that there is almost no usable range.

[0030]

[Effect of the Invention]When the photo-setting resin constituent of this invention is applied or filled up with a photo-setting resin, being able to control the cure rate after UV irradiation, for example, irradiating with light using a coater, it becomes what has very good user-friendliness, so that the aforementioned example may also show. The physical properties of the hardened material also improve.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a schematic diagram showing the irradiation equipment used in the example.

[Drawing 2]It is a graph which shows the result of the experiment 1.

[Drawing 3]It is a graph which shows the result of the experiment 2.

[Drawing 4]It is a graph which shows the result of a comparative example.

[Translation done.]